

Р.А. Денисюк, В.Н. Томашик, З.Ф. Томашик,
А.С. Чернюк, В.И. Грыцив

ХИМИКО-ДИНАМИЧЕСКОЕ ПОЛИРОВАНИЕ МОНОКРИСТАЛЛОВ $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ТРАВИТЕЛЯМИ H_2O_2-HI —ВИННАЯ КИСЛОТА

Исследован процесс химико-динамического полирования монокристаллов $CdTe$ и $Cd_{1-x}Mn_xTe$ ($x < 0,5$) йодвыделяющими травильными композициями H_2O_2-HI —винная кислота. Изучены концентрационные зависимости скоростей травления и показано, что с увеличением содержания марганца в составе твердых растворов возрастают скорости их травления и улучшается качество обрабатываемой поверхности. Оптимизированы составы травителей и режимы полирования поверхности монокристаллов $Cd_{1-x}Mn_xTe$.

Ключевые слова: полирование, йодвыделяющий травитель, твердые растворы $Cd_{1-x}Mn_xTe$, химическое травление, поверхность.

Полупроводниковые материалы типа $A^{IV}B^{VI}$, в частности $CdTe$ и твердые растворы на его основе, широко применяются для изготовления фотоприемников, детекторов ионизирующего излучения, приборов ночного видения, солнечных элементов и других приборов [1, 2]. Формированию качественной полированной поверхности этих полупроводников уделяется особенное внимание. На финишных этапах обработки полупроводников используются методы химического травления, при этом особо ценными являются травильные смеси с небольшими скоростями растворения, после обработки которыми получается бездефектная полированная поверхность высокого качества.

Для химической обработки $CdTe$ разработано много травителей, чего нельзя сказать о твердых растворах $Cd_{1-x}Mn_xTe$ [3–6]. В литературе преимущественно встречаются сведения об использовании галогенвыделяющих и галогенсодержащих растворов [1, 2]. Однако после травления в таких смесях поверхность кристаллов окисляется, на ней могут образовываться нерастворимые трудноудаляемые продукты реакций растворения, вследствие чего качество полирования остается невысоким. Кроме того, такие травители характеризуются довольно большой скоростью травления и высокой токсичностью.

В работе [7] исследованы процессы химического травления монокристаллов $CdTe$ и $Cd_{0,98}Zn_{0,04}Te$, $Cd_{0,8}Zn_{0,2}Te$, $Cd_{0,22}Hg_{0,78}Te$ травильными смесями I_2 —метанол. Изучена кинетика процесса растворения и установлено, что для химико-динамического полирования (ХДП) указанных полупроводников целесообразно применять 10–15%-ные растворы I_2 в CH_3OH , причем скорость полирования указанных материалов составляет 2–5 мкм/мин. В работе [6] изучены механизм и кинетика процесса растворения нелегированного и легированного германием $CdTe$ в йодвыделяющих растворах H_2O_2-HI —лимонная (винная) кислота. Установлено, что для полирования исследуемых полупроводников может быть использована большая часть растворов в изученных концентрационных интервалах. Выявлено, что легирование $CdTe$ германием приводит к увеличению скорости растворения образцов приблизительно на 2 мкм/мин.

Цель данной работы — исследование характера физико-химического взаимодействия $CdTe$ и твердых растворов $Cd_{1-x}Mn_xTe$ с травителями системы H_2O_2-HI —винная кислота.

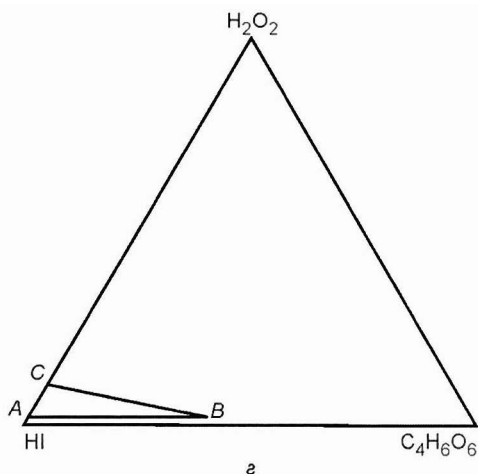
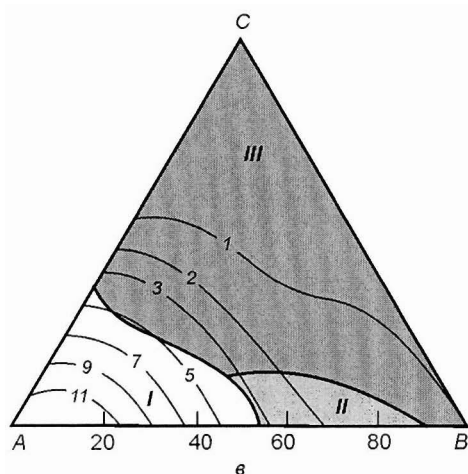
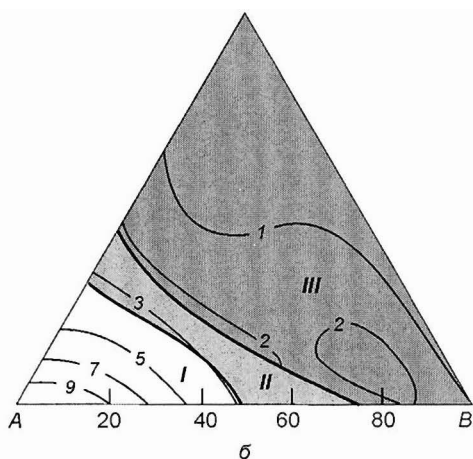
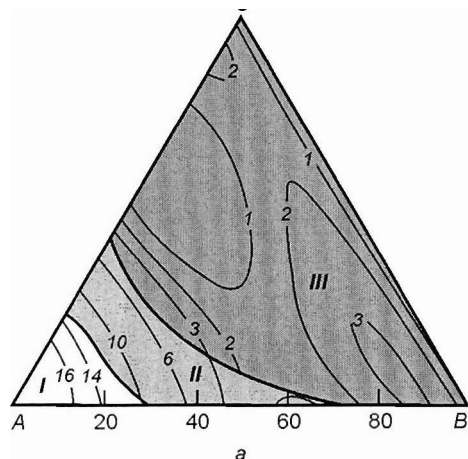
Для исследований использовали монокристаллические образцы CdTe *n*-типа проводимости, выращенные методом Бриджмена и ориентированные в направлении [110], а также твердые растворы $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$. Площадь пластин составляла приблизительно $0,5 \text{ см}^2$, а толщина — $1,5\text{--}2 \text{ мм}$. Перед травлением их механически шлифовали на стеклянном полировальнике водными суспензиями абразивных порошков, постепенно уменьшая диаметр зерна абразива от 10 до 1 мкм, далее полировали алмазными пастами на обтянутом тканью полировальном круге. После каждого этапа обработки пластины тщательно отмывали теплой водой с добавлением моющего средства, а затем обезжиривали ацетоном, изопропанолом и этиловым спиртом. Далее образцы приклеивали пиццином на кварцевые подложки нерабочей стороной и помещали в кассету установки для ХДП, позволяющей проводить процесс растворения в режиме вращающегося диска (скорость вращения изменялась в пределах $22\text{--}122 \text{ мин}^{-1}$).

Перед исследованиями с поверхности материалов химическим травлением удаляли нарушенный предыдущими механическими обработками слой толщиной $60\text{--}100 \text{ мкм}$. Для приготовления травильных смесей использовали 46%-ную и 30%-ную H_2O_2 , 43%-ную HI , 27%-ную винную кислоту ($\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$) и водный раствор тиосульфата натрия (все реактивы марки «х.ч.»). В зависимости от значения соотношения $[\text{HI}]/[\text{H}_2\text{O}_2]$ в растворе выделяющийся йод может либо растворяться в избытке HI , образуя травильные композиции сходные, по составу с растворами I_2 в HI , либо существовать в свободном состоянии с избытком H_2O_2 , образуя губчатую массу, которая непригодна для химического травления [5]. Исследуемые растворы готовили непосредственно перед травлением и выдерживали $60\text{--}90 \text{ мин}$ для установления химического равновесия в травильной смеси.

Скорость растворения образцов определяли по уменьшению толщины образцов с помощью часового индикатора 1МИГП с точностью $\pm 0,5 \text{ мкм}$. Одновременно растворяли четыре образца; отклонение в измеряемой толщине не превышало 5 %. Микроструктуру полученных после травления поверхностей исследовали, используя универсальный контрольный микроскоп ZEISS JENATECH INSPECTION с цифровой видеокамерой при увеличении от 25 до 1600. Для изучения микрорельефа и структуры поверхности пластин после травления применяли механический контактный метод определения шероховатости поверхности. Измерения проводили с помощью профилографа ДЕКАК 3030 AUTO II, который позволяет точно определять вертикальные отклонения от средней линии — микронеровности, находящиеся в пределах высот от 100 мкм до 5 нм .

На рисунке 1 приведены зависимости скорости растворения CdTe, $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ в растворах $\text{H}_2\text{O}_2\text{--HI--C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ с использованием 46%-ной H_2O_2 . Исследования проводили в установке для химико-динамического полирования (ХДП) при температуре 297 К и скорости вращения диска 82 мин^{-1} . Для указанных образцов скорости растворения небольшие, причем наибольшие скорости травления характерны для CdTe ($1\text{--}16 \text{ мкм/мин}$). Образцы, в составе которых присутствует марганец, растворяются медленнее, однако с увеличением концентрации Mn в составе твердого раствора наблюдается возрастание скорости растворения образцов. Так, травление $\text{Cd}_{0,7}\text{Mn}_{0,3}\text{Te}$ происходит со скоростью $1\text{--}9 \text{ мкм/мин}$, а $\text{Cd}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Te}$ — $1\text{--}11 \text{ мкм/мин}$. При увеличении количества H_2O_2 и органического компонента в составе травильной смеси происходит уменьшение скоростей травления и ухудшение качества поверхности.

Полирующими свойствами обладают растворы, обогащенные HI в интервале объемных долей, %: $(1\text{--}2) \text{ H}_2\text{O}_2$; $(89\text{--}99) \text{ HI}$; $(0\text{--}10) \text{ C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. При этом наблюдается увеличение областей травильных смесей с поли-



Поверхности одинаковых скоростей травления (мкм/мин) CdTe (а), $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ (б) и $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ (в) ($T = 297\text{K}$, $\gamma = 82\text{ мин}^{-1}$) в растворах системы (46%-ная H_2O_2 — HI —винная кислота) в интервале составов A — B — C (г) при объемном соотношении $\text{H}_2\text{O}_2 : \text{HI} : \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$ в вершинах A , B , C соответственно: $A - 1 : 99 : 0$; $B - 1 : 59 : 40$; $C - 5 : 95 : 0$. I — полирующие, II — селективные, III — неполирующие растворы

рующими свойствами при увеличении содержания марганца. Скорость полирования монокристаллов $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$ составляет 5—11 мкм/мин, $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ — 5—9 мкм/мин, а CdTe — 13—16 мкм/мин.

При использовании 30 %-ной H_2O_2 значительно увеличивается диапазон полирующих растворов, причем скорости полирования почти не изменяются. Наблюдается тенденция улучшения качества обрабатываемой поверхности и увеличения концентрационного диапазона травителей с полирующими свойствами при увеличении количества марганца: скорости полирования для $\text{Cd}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{Te}$, $\text{Cd}_{0.57}\text{Mn}_{0.43}\text{Te}$ и $\text{Cd}_{0.7}\text{Mn}_{0.3}\text{Te}$ равны 4—14 мкм/мин, а для CdTe — 4—15 мкм/мин в растворах с объемными долями компонентов, %: (2—8) H_2O_2 : (53—98) HI : (0—45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$.

Полученные экспериментальные результаты предоставляли возможность оптимизировать составы полирующих травильных композиций для монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ с содержанием марганца $x < 0,5$. Оптимизацию составов травителей по скорости травления, шероховатости и загрязнению поверхности компонентами травителя осуществляли с помощью данных, полученных из концентрационных зависимостей скорости растворения, результатов металлографического и

профилографического анализ. Технологические режимы ХДП выбирали по данным исследований зависимости растворения указанных полупроводников от температуры и перемешивания растворов.

Установлено, что процесс ХДП травителями H_2O_2 — HI —винная кислота лучше проводить с использованием 30%-ной H_2O_2 . Оптимальными условиями для полирования являются температура 297 К и скорость вращения диска 82 мин^{-1} . После химической обработки материалов поверхность следует промыть 0,05 М водным раствором тиосульфата натрия для полного удаления остатков травителя и большим количеством деионизированной воды, после чего высушить их потоком сухого воздуха.

ВЫВОДЫ

Исследовано химическое травление монокристаллов твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ ($x < 0,5$) травильными композициями H_2O_2 — HI —винная кислота. Определены концентрационные зависимости скоростей травления и границы существования полирующих, селективных и неполирующих травителей. Показано, что в случае применения 46%-ной H_2O_2 полирующими свойствами для ХДП CdTe и твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ обладают растворы в интервале объемных долей, %: (1—2) H_2O_2 : (89—99) HI : (0—10) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. При использовании 30 %-ой H_2O_2 концентрационный интервал объемных долей полирующих растворов увеличивается и составляет, %: (2—8) H_2O_2 ; (53-98) HI : (0-45) $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$. Показано, что с увеличением содержания марганца в составе твердых растворов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ скорость их травления в смесях H_2O_2 — HI —винная кислота и качество обрабатываемой поверхности повышаются. Оптимизированы составы травителей и технологические режимы ХДП монокристаллов $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$.

1. *Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Полирующее травление полупроводниковых соединений типа $\text{A}^{\text{II}}\text{B}^{\text{VI}}$ // Неорган. матер. — 1997. — 33. — № 12. — С. 1451—1455.
2. *Перевожиков В.А.* Процессы химико-динамического полирования поверхности полупроводников // Высокочистые вещества. — 1995. — № 2. — С. 5—29.
3. *Білевич Є.О., Томашик В.М., Томашик З.Ф., Даниленко С.Г.* Хімічне травлення монокристалів телуриду кадмію та твердих розчинів на його основі в розчинах системи HNO_3 — HCl —тартратна кислота // Фізика і хімія твердого тіла. — 2000. — 1, № 2. — С. 267—272.
4. *Гуменюк О.Р., Томашик В.Н., Томашик З.Ф.* Химическое травление CdTe и твердых растворов на его основе в растворах системы H_2O_2 — HI // Оптоэлектроника и полупроводниковая техника. — Киев: Наук. думка, 2002. — Вып. 37. — С. 147—149.
5. *Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н., Фейчук П.И.* Химическое растворение нелегированного и легированного CdTe в иодвыделяющих растворах на основе системы H_2O_2 — HI // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2003. — 5, № 3. — С. 248—252.
6. *Гуменюк О.Р., Томашик З.Ф., Томашик В.Н., Фейчук П.И.* Компенсационный эффект в кинетике химического взаимодействия CdTe с растворами системы H_2O_2 — HI —молочная кислота // Конденсированные среды и межфазные границы. — 2002. — 4, № 3. — С. 242—246.
7. *Томашик З.Ф., Гуменюк О.Р., Томашик В.Н.* Химическое травление теллурида кадмия и твердых растворов на его основе в йодметанольных травильных композициях // Там же. — 4, № 2. — С. 159—161.

Институт физики полупроводников
им. В.Е. Лашкарева
НАН Украины
Проспект Науки, 41
03028 Киев

* Житомирский государственный университет
им. Ивана Франко
Ул. Большая Бердичевская, 40
10001 Житомир

Получено 17.03.09